

IONS BRONIUMS : DISTRIBUTION DE CHARGE ET CARACTERE ACIDE DUR OU MOU

par J.E. DUBOIS⁺, M.H. DURAND⁺⁺, G. MOUVIER⁺ et J. CHRETIEN⁺

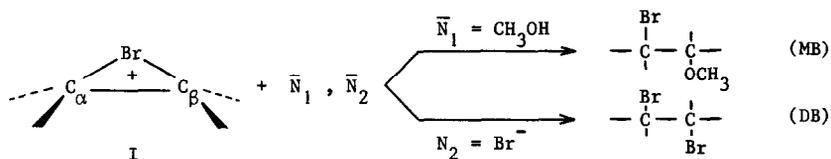
+ (Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 - PARIS, France)

++ (Laboratoire de Chimie 7, U.E.R. Sciences, 45045 - ORLEANS-CEDEX)

(Received in France 17 June 1975; received in UK for publication 14 July 1975)

Dans une récente publication, OLAH et al. (1) proposent une approche semi-quantitative de la structure des ions haloniums, étudiés en régime statique. Nous envisageons une autre approche au même problème, à savoir l'étude de la distribution de charge sur des ions bromoniums substitués, mais étudiés en régime dynamique.

Trois voies d'approche de ces ions bromoniums sont possibles, celle décrite par OLAH où l'intermédiaire I est figé, celle des calculs ab-initio (2) et enfin celle de la cinétique chimique (3). Dans ce dernier cas, l'ion bromonium (I) peut être étudié, soit au stade de sa formation, soit au stade de sa disparition. Au laboratoire, les travaux cinétiques ont porté jusqu'ici sur l'étude de la première étape (4), celle de l'addition électrophile où I est le "produit final" de cette étape. Ici, nous abordons la réactivité de I en le considérant comme "réactif" de départ.

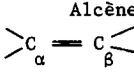
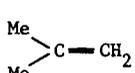
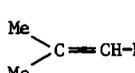
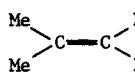


La réactivité de cet intermédiaire n'est pas mesurable directement par voie cinétique, compte tenu de sa faible concentration (5). Mais en supposant comparables les mécanismes d'addition nucléophile de MeOH et Br⁻, on propose de retenir la répartition des produits finaux comme mesure de la vitesse relative d'attaque de ces 2 nucléophiles selon le schéma de BARTLETT (6).

Les conditions standard retenues pour l'étude de l'étape d'addition électrophile (MeOH, NaBr, 0,2 M) restent très valables pour celle de l'addition nucléophile. Le rapport élevé des concentrations (MeOH / Br⁻ ~ 120), réalise, compte tenu des duretés très différentes des nucléophiles (7), un rapport de réactivité relative MeOH / Br⁻ acceptable pour cette méthode compétitive et le domaine structural des oléfines étudiées. Dans l'étude présentée ici, on distingue la répartition des produits en dibromoalcane (DB) et en bromométhoxyalcane (MB) et la régiosélectivité par l'identification des isomères MeO-C_α et MeO-C_β (TABLEAU I).

TABLEAU I

EFFET DE STRUCTURE SUR LA REPARTITION DES PRODUITS
ET LA REGIOSELECTIVITE DE LA BROMATION D'ALCENES .

Alcène 	Répartition globale (a) des produits %		Régiosélectivité			
	DB	MB	Répartition des (a) isomères MB %		Facteur de régiosélectivité	
			MeO-C _α	MeO-C _β	R(MeO-C _α)	R(MeO-C _β)
a CH ₂ =CH ₂	62	38	19	19	0,5	0,5
b Me-CH=CH ₂	39,3	60,7	49,4	11,3	0,8	0,2
c 	15,3	84,7	84,7	0	1	0
d 	18,6	81,4	81,4	0	1	0
e 	43,8	56,2	28,1	28,1	0,5	0,5
f tBu-CH=CH ₂	70,1	29,3	0	29,3	0	1

(a) calculé par CPG (réf.8) solvant : CH₃OH + NaBr 0,2 M
 DB = dibromoalcane MB = méthoxybromoalcane = MeO-C_α + MeO-C_β
 MeO-C_α = bromo-C_β méthoxy-C_α alcane MeO-C_β = bromo-C_α méthoxy-C_β alcane
 R(MeO-C_α) = MeO-C_α / (MeO-C_α + MeO-C_β)

Nous utiliserons le concept des acides durs et mous pour interpréter ces résultats selon le degré de substitution croissant de l'intermédiaire. D'après PEARSON (7), la dureté d'un ion carbénium augmente avec le degré de substitution sur un site ; ainsi, un ion tertibutylcarbénium est plus dur qu'un méthylcarbénium. De même, nous considérons ici qu'un ion bromonium est d'autant plus dur qu'il est plus substitué sur le site C_α ou, autrement dit, que la charge positive est plus stabilisée sur ce site C_α. Ceci devrait entraîner un parallélisme entre le degré de substitution du bromonium sur un même site C_α et son attaque préférentielle par les molécules de méthanol, nucléophile plus dur que les ions bromures (7). Effectivement, on peut constater que les taux de méthoxybromoalcanes obtenus à partir des alcènes a, b, c, croissent (38 ; 60,7 ; 84,7%) avec le degré de substitution sur le site C_α : 0, 1, 2. Dans le cas de la substitution uniquement sur le site C_α, le taux MB reflèterait la dureté de l'ion au niveau de ce site (FIGURE 1) liée elle-même au degré de substitution.

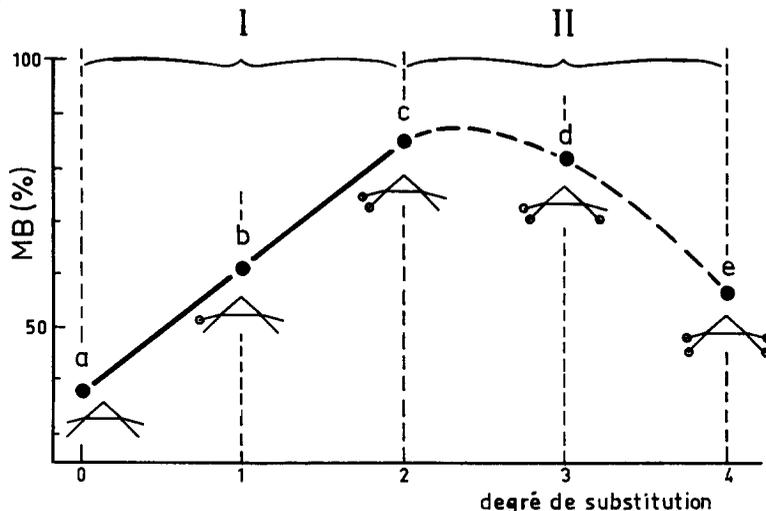


FIGURE 1.- Influence du degré de substitution de l'intermédiaire sur la répartition des produits.

Ce parallélisme degré de substitution-taux MB se retrouve pour les intermédiaires symétriques a et e : pour les intermédiaires provenant de l'éthylène et du tétraméthyléthylène la croissance du degré de substitution global de 0 à 4 s'accompagne d'un accroissement du taux MB de 38 à 56,2%. En passant de l'intermédiaire a à e, la fraction de charge positive serait plus faible sur le brome, ou ce qui est équivalent, les groupes méthyles stabiliseraient une charge positive plus importante sur les sites C_{α} et C_{β} . L'ion tétraméthylbromonium serait donc plus dur que l'intermédiaire issu de l'éthylène, cependant la figure 1 montre que l'additivité des effets électroniques des groupes méthyles n'est plus conservée lors de la substitution sur le carbone C_{β} .

En effet, l'accroissement de dureté avec le degré de substitution ne peut être généralisé au-delà de la séquence I (a, b, c) (substitution sur $C_{\alpha} = 0$; 1; 2 et $C_{\beta} = 0$) et de la séquence a, e (substitution sur $C_{\alpha} = C_{\beta} = 0$; 2) (FIGURE 1). Pour les intermédiaires c, d, e issus de l'isobutène, du tri- et du tétraméthyléthylène, le taux de méthoxybromure décroît respectivement de 84,7 à 81,4 et 56,2%. La diminution du taux MB pour les intermédiaires c, d, e reflète probablement la diminution de la dureté du site C_{α} (degré de substitution = 2) avec l'accroissement du degré de substitution (0, 1, 2) sur C_{β} , rendant ces intermédiaires globalement de plus en plus mous. Autrement dit pour un degré de substitution constant du site C_{α} , égal à 2, l'accroissement du degré de substitution sur C_{β} augmenterait la dispersion de charge entre les sites C_{α} et C_{β} . De plus, l'effet stérique peut être invoqué pour expliquer la diminution du taux MB de c à d et e; il favoriserait l'attaque par les ions bromures moins volumineux que les molécules de méthanol qui sont en agrégats.

La régiosélectivité de l'attaque du méthanol rend compte également de la dureté relative des carbones C_{α} et C_{β} ainsi que de leurs encombrements respectifs. Ainsi, l'ion gem-diméthylbromonium c est plus dur que le méthylbromonium b, sa charge est plus localisée sur le carbone C_{α} . Effectivement, on peut constater que c donne un taux MB plus élevé (84,7 au lieu de 60,7), l'addition est régiospécifique ($R(\text{MeO}-C_{\alpha}) = 1$). Même si le facteur de régiosélectivité de

$R(\text{MeO}-\text{C}_\alpha) = 1$ pour l'intermédiaire d révèle une stabilisation importante de sa charge sur le site C_α la diminution du taux MB pour d et e relativement à c suggère la prépondérance du paramètre dispersion sur le paramètre stabilisation de charge dans le facteur dureté d'un ion bromonium substitué à la fois sur C_α et C_β .

En conclusion, la distribution de charge sur des ions bromoniums peut être dégagée à partir de la répartition des produits, liée au facteur dureté des sites C_α et C_β et au facteur encombrement stérique. Le rôle de ce dernier facteur, juste suggéré par les exemples précédents, peut avoir une influence primordiale. Ainsi, pour l'intermédiaire f, en dépit de la localisation de la charge sur le carbone C_α qui accroît sa dureté et devrait favoriser l'attaque de MeOH sur ce carbone, le fort encombrement stérique du groupe t-Bu interviendrait en sens inverse, empêchant totalement l'attaque sur ce site. Ceci expliquerait la diminution du taux MB (29,3%) et la régiospécificité de l'attaque anti-Markownikov ($R-(\text{MeO}-\text{C}_\beta) = 1$). Il est intéressant de noter qu'à la limite quand les deux facteurs : dureté de l'ion et encombrement stérique s'opposent très fortement l'addition est bloquée, il y a alors formation d'un produit d'élimination (13% dans le cas d'un ion gem-méthyl-terbutylbromonium par exemple).

Des études sont en cours pour atteindre semi-quantitativement la distribution de charge à partir des produits de bromation en précisant le rôle des deux facteurs dureté de l'ion et encombrement stérique.

REFERENCES

- (1) G.A. OLAH, P.W. WESTERMAN, E.G. MELBY et Y.K. MO, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 3565.
- (2) M.J.S. DEWAR, Chemistry in Britain, 1975, 11, 97.
- (3) P.B.D. de la MARE et R. BOLTON, "Electrophilic addition to unsaturated systems", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 113.
- (4) E. BIENVENUE-GOETZ et J.E. DUBOIS, J.Org.Chem., 1975, 40, 221.
- (5) La faible concentration de l'intermédiaire est régi par le principe de l'état quasi-stationnaire et dépend de l'alcène étudié.
- (6) a. P.D. BARTLETT et D.S. TARBELL, J.Amer.Chem.Soc., 1936, 58, 466.
b. Dans ce milieu l'ion bromonium est produit par l'attaque de Br_2 et Br_3^- sur l'oléfine.
- (7) R.C. PEARSON dans "Survey of Progress in Chemistry", vol.5, Academic Press, New York, 1969, p. 1.
- (8) J. CHRETIEN, M. DURAND et G. MOUVIER, Bull.Soc.chim., 1969, 1966.